

**FLUOROCARBON CATION EXCHANGE MEMBRANCE HAVING  
PHOSPHORUSSCONTAINING EXCHANGE GROUPS AND PRODUCTION  
THEREOF**

**Patent number:** JP53082684  
**Publication date:** 1978-07-21  
**Inventor:** HANE SHIYUNKOU; YAMAKOSHI YASUMICHI;  
MIYAUCHI KOUJI; KIMOTO KIYOUJI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
**- international:** C08F8/00; C08J5/22; C25B1/46; C25B13/08;  
C08F8/00; C08J5/20; C25B1/00; C25B13/00; (IPC1-7):  
C08F8/00; C08J5/22; C25B1/46; C25B13/08  
**- european:**  
**Application number:** JP19760159837 19761228  
**Priority number(s):** JP19760159837 19761228

**Report a data error here**

**Abstract of JP53082684**

**PURPOSE:**To produce the title exchange membrane showing high current efficiency at low voltage and low power consumption by adding-CF<sub>2</sub>X groups to the side chain of a layer of specified thickness existing of the surface or in the interior of a membrane and-CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M groups to the side chain of the remaining layer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—82684

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)7月21日  
 C 08 J 5/22 // 1 0 3 13(9) F.131 7003—4A  
 C 08 F 8/00 26(3) F 1 6779—45 発明の数 3  
 C 25 B 1/46 15 F 212.121 7268—4A 審査請求 未請求  
 C 25 B 13/08 13(7) D 14 7268—4A

(全 11 頁)

④リン含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜及びその製法

⑦発明者 宮内浩次  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑧特 願 昭51—159837  
 ⑨出 願 昭51(1976)12月28日

同 本本協司  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑩発明者 羽根俊興  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
 同 山越保道  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑪出 願 人 旭化成工業株式会社  
 大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

⑫代 理 人 弁理士 三宅正夫

明 細 書

1. 発明の名称

リン含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜及びその製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン含有交換基を示す) を含み、残余の層の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) を有するフロロカーボン陽イオン交換膜。
- (2) Xが  $-PO_3M_2$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) である特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。
- (3) Xが  $-PO_3HM$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) である、特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。
- (4) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側

鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン含有基を示す) 及び  $-OP_2SO_3M$  (Mは水素、金属、アンモニウム基) を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) を有する特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(5) Xが  $-PO_3M_2$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) である特許請求の範囲第(4)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(6) Xが  $-PO_3HM$  (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す) である特許請求の範囲第(4)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(7) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xは水素、ヨウ素、臭素又は塩素を示す) を有し、残余の層又は膜の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2SO_3Y$  (Yはハロゲン、<sup>(XはZ)</sup>  $-OZ$  (Zは水素、金属、アンモニウム基を示す)) を有するフロロカーボン重合体膜状物と、一般式  $PO_3SO_3(OR)_3-b$  (Zはハロゲン原子、

R は炭素数1乃至8のアルキル基又はアリール基、  
a は0又は1の整数、b は1乃至3の整数を示す)  
で扱われるリン化合物とを反応させることを特  
徴とする、膜の表面又は内部に存在する少くとも  
100オングストロームの厚みを有する層の側鎖  
又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン含有交  
換基を示す)を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の  
一部に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水系、金属又はア  
ンモニウム基を示す)を有するフロロカーボン陽  
イオン交換膜の製造方法。

(a) Xが水系、又はヨウ素である特許請求の範囲第(7)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜の製造方法。

(b) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100  
オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側  
鎖の一部に原子団  $-OP_2Y$  (Yは水系、ヨウ素、臭  
素又は塩素を示す)と  $-OP_2SO_3Y'$  (Y'はヘロゲン、  
-OZ' 又は Z' (Z'は水系、金属又はアンモニウム  
基を示す))を共存せしめたフロロカーボン重合  
体)膜状物の成膜原子団  $-OP_2SO_3Y'$  の一部又は全部

をカルボン酸基に交換させると共に原子団  $-OP_2Y$   
と一般式  $PO_3Z_b(OR)_{3-b}$  (Zはヘロゲン原子、R  
は炭素数1乃至8のアルキル基又はアリール基、  
a は0又は1の整数、b は1乃至3の整数を示す)  
で扱われるリン化合物とを反応させることを特  
徴とする、膜の表面又は内部に存在する少くとも  
100オングストロームの厚みを有する層の、側  
鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  及び  $-OP_2SO_3M'$   
を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の一部に原子団  
 $-OP_2SO_3M$  を有する特許請求の範囲第(7)項記載の  
フロロカーボン陽イオン交換膜の製造方法。

(c) Xが水系又はヨウ素である特許請求の範囲第(8)項記載の製造方法。

(d) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100  
オングストロームの厚みを有する後層の側鎖又は  
側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン含有交換基  
を示す)を含み、残余の層の側鎖又は側鎖の一部  
に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水系、金属又はアンモ  
ニウム基を示す)を有するフロロカーボン陽イ  
オン交換膜を隔膜として用いることを特徴とする、

ロゲン化アルカリ金属水溶液を電解する方法。

(2) Xが  $-PO_3M_2$  (M' は水系、金属又はアンモ  
ニウム基を示す)である特許請求の範囲第(1)項記  
載の電解方法。

(3) 原子団  $-OP_2X$  を有する被膜を陰極側に向ける  
ことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)  
項記載の電解方法。

(4) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100  
オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側  
鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン含有交換基を  
示す)及び  $-OP_2SO_3M'$  (M'は水系、金属<sup>又は</sup>アンモ  
ニウム基を示す)が共存し、残余の層の側鎖又は  
側鎖の一部に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水系、金属  
又はアンモニウム基を示す)を有するフロロカー  
ボン陽イオン交換膜を隔膜として用いることを特  
徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の電解方法。

(5) Xが  $-PO_3M_2$  である特許請求の範囲第(4)項記  
載の電解方法。

(6) 原子団  $-OP_2X$  を有する被膜を陰極側に向ける  
ことを特徴とする特許請求の範囲第(4)項又は第(5)

項記載の方法。

#### 5 発明の詳細な説明

本発明は、フロロカーボン重合体からなる新規  
な陽イオン交換膜及びその製造法、更には該交換  
膜を使用した電解方法に関する。

更に詳しくは、膜の表面又は内部に存在する少  
くとも100オングストロームの厚みを有する層  
の側鎖又は側鎖の一部に原子団  $-OP_2X$  (Xはリン  
含有交換基を示す)又は原子団  $-OP_2X$  及び  
 $-OP_2SO_3M'$  (M'は水系、金属又はアンモニウム基  
を示す)を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の一部  
に原子団  $-OP_2SO_3M$  (Mは水系、金属又はアンモ  
ニウム基を示す)を有するフロロカーボン陽イ  
オン交換膜を提供する。

テトラフロロエチレンとパーフロロ-3,6-  
ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホン  
フロライドの共重合体の膜状物をケン化して側鎖  
にスルホン酸基を有するパーフロロカーボン重  
合体の陽イオン交換膜をヘロゲン化アルカリ金属  
の水溶液の電解の隔膜として利用する方法は従来公

知である。しかしながら、この従来公知のスルホン酸基のみからなるパーフロロカーボン系陽イオン交換膜は、スルホン酸基の親水性が高いため、陰極室から拡散する水素イオンを透過しやすく、その為電解時の電流効率が低い欠点があった。特に、例えば20%以上の高濃度の苛性ソーダ溶液を収得しつつ電解するときは、電流効率は極端に低く、従来の水電法または隔膜法による食塩水の電解に比し、経済的不利をまねがれなかつた。この電流効率の低い欠点を改良するため、スルホン酸基の交換容量を例えば型乾膜価1グラム当り0.7ミリ当量以下の四く低くする時は、膜中の水分率が減少し、膜内固定イオン濃度が交換容量の高い膜に比べ、相対的に高くなるので、電解時の電流効率の低下を若干防止することが出来た。例えば食塩の電解時に濃度20%の苛性ソーダを収得する時、電流効率は約80%位改良出来た。しかしながら、膜の交換容量を小として電流効率を改良する時は、膜の電気抵抗が著しく増加し、到底経済的に電解を行なうことができないのみな

特開昭48-44360号が有している問題点、例えば、改良されたイオン交換膜の強度が充分に高くないことなどは解決され、電流効率および電気抵抗的にすぐれた陽イオン交換膜が製造される。しかしながら、アミン基を使用することにより耐酸化性の弱い炭素-水素結合が電解時に切断されるといふ宿命的な化学的不安定性を導入することとなり、この方法では使用条件下で長期的に安定な性能を有する陽イオン交換膜の製造は困難であつた。

一方、上記の欠点を改善する第3の方法として、本発明者らの出願になる特開昭50-84111号には、スルホン酸基を有するフロロカーボン系陽イオン交換膜の、好ましくは陰極側の表面100オングストローム以上をカルボン酸基に変えることにより、食塩電解時90%以上の高い電流効率を示し、かつ化学的に全く安定である陽イオン交換膜を製造できることが記載されている。

本発明者らは更に研究を続けた結果、第4の方法として上記のカルボン酸基とは異り、しかも実

特開昭53-82684(3)  
らず、いかに低電圧でも高くしても電流効率を約90%近く迄改良する工業的なパーフロロスルホン酸基の陽イオン交換膜を製造することは極めて困難であつた。

このような欠点を改善する他の方法として、特開昭48-44360号には、スルホン酸基を有するパーフロロカーボン系陽イオン交換膜の陰極側の片面のみを $\beta$ -スルホンアミド基とすることにより電流効率を改良する方法が記載されている。この方法を用いて製造した陽イオン交換膜は、例えば食塩の電解時に20%の苛性ソーダを収得する場合、電流効率は約82%であり、 $\beta$ -スルホンアミド基の密度を高くできない等の理由により、その電流効率は必ずしも充分高くはなかつた。

また、特開昭50-66488号および特開昭50-92339号には、スルホン酸基を有するパーフロロカーボン系陽イオン交換膜の陰極側の片面のみを $\beta$ -アルキル- $\beta$ -スルホンアミド基とすることにより電流効率を改善する方法が記載されている。この方法を用いれば、先に説明した

用的条件下で化学的安定性が充分にあり、かつハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解時に90%以上の高い電流効率を示す新規なフロロカーボン陽イオン交換膜を発明することに成功した。

即ち、本発明に依れば得られるフロロカーボン陽イオン交換膜は、リン含有交換基を有するものであるが、従来リン含有交換基として特開昭48-37398号に開示される四くホスホン酸基( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )、亜ホスホン酸基( $-\text{PO}_2\text{H}_2$ )が提案されている。これらリン含有交換基を有する陽イオン交換膜は通常四くリン含有交換基を側鎖に有するビニル単量体を重合し、成膜して得られる。しかしながら、これらリン含有交換基を側鎖に有するビニル単量体は工業的に合成し、重合することとは困難であり、しかも得られる陽イオン交換膜は、すべて弱酸性のリン含有交換基からなるため、例えばハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解用隔膜として用いた場合電圧が極めて高く消費電力が多いという欠点を有している。これらの欠点を解決するために、本発明者らは含水率の低いリン

含有交換基と強酸性のスルホン酸基を合せ持つ新規な陽イオン交換膜を発明することにより電圧が低く、電力消費量も少く、しかも電流効率の高い膜を得ることに成功した。以下本発明について詳細に説明する。

本発明により製造される陽イオン交換膜は、少くとも100オングストローム以上の厚みを有する被覆又は内部層がリン含有交換基、好ましくはスルホン酸基を含む。該被覆又は該内部層に於いて、リン含有交換基はカルボン酸基と共存していてもよく、更にはスルホン酸基と共存していてもよい。

リン含有交換基を含む層に於けるリン含有交換基の存在量は、被覆に於ける全交換基の和に対する割合として好ましくは25%以上、更に好ましくは50%以上がよく残余の交換基はカルボン酸基又は/及びスルホン酸基である。残余の交換基にカルボン酸基を含有させることは該層に於ける含水率が減少し膜内固定イオン濃度が高くなるため、電解用隔膜として本発明の陽イオン交換膜を

使用する場合に高電流効率を示すことになり好都合である。カルボン酸基の存在量は、カルボン酸基とスルホン酸基の和に対する割合として5%以上、好ましくは20%以上特に好ましくは40%以上である。

リン含有交換基を含む層は最終的に得られる陽イオン交換膜の性能を考慮すると膜の片面の被覆に存在するのが好ましい。

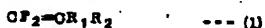
残余の層はスルホン酸基を含んだプロロカーボン重合体膜状物よりなる。該層はポリテトラフロエチレン製の網状物等の補強材で補強されていてもよく、また交換基の異なる二層から成つていてもよい。

スルホン酸基を含む層が、交換基の異なる二層からなる場合、リン含有交換基を含む層は該二層のうち低交換容量を有する層の被覆にあるのが好ましい。

上記陽イオン交換膜を製造する原料の、原子団 $-OF_2I$  (Iは水素、フッ素、臭素、塩素)を有する層と原子団 $-OF_2SO_2Y$  (Yはハロゲン、 $-OR'$

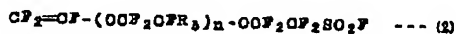
又は $Z'$  ( $Z'$ は水素、金属、又はアンモニウム基を示す))を有する層とを持つプロロカーボン重合体膜状物は次の(A)又は(B)の方法、好ましくは(A)の方法により製造される。

(A) 一般式(1)で表わされるフッ素化エチレン



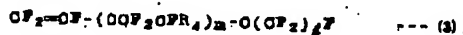
( $R_1$ はFまたはH、 $R_2$ はF、Cl、またはHを示す)

好ましくはテトラフロエチレンと、一般式(2)で表わされるビニル単量体



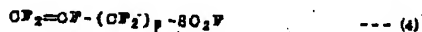
( $R_3$ は $OF_2$ またはF、 $n$ は0~3の整数を示す)

好ましくは、 $R_3=OF_2$ 、 $n=1$ の化合物と共重合して、 $SO_2Y$ を有する共重合体を得、膜状物とする。この際、必要により、ヘキサフロプロピレン、または一般式(3)で表わされるフッ素化ビニルエーテル；



( $R_4$ は $OF_2$ またはF、 $m$ は0~3の整数、 $q$ は1~3の整数を示す)

好ましくは、 $m=0$ 、 $q=3$ の化合物等を添加して共重合してもよいし、また一般式(4)で表わされるビニルモノマーで、一般式(2)で表わされ



( $p=0\sim6$ の整数)

上記のビニルモノマーの一部を代替してもよい。また、上記の膜状物の $-OF_2SO_2Y$ は、ケン化、ハロゲン化、還元等の反応により、 $-OF_2SO_2Y'$  ( $Y'$ はハロゲン、 $Z'$  ( $Z'$ はH、金属またはアンモニウム基を示す)または $-OR'$  ( $Z'$ はH、金属またはアンモニウム基))好ましくは、



( $Z'$ はH、金属またはアンモニウム基を示す)に転換され、更に $-OF_2I$  (IはH、I、Br、Cl)に変えられる。

例えば、 $-OF_2I$ に転換させるには、ガス状または、溶液状の、 $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $Cl_2$  ( $I$ は金属または

アンモニウムイオン、 $x$ は1または2を示す)を、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度、好ましくは $50 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$  ( $\text{Y}'$ は上記と同じ)好ましくは、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{O}$ または $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Z}$  ( $\text{Z}$ は上記と同じ)に作用させることにより達成される。

$\text{I}_2$ または $\text{KI}$ の量は、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ の当量以上、通常は大過剰で用いられる。溶液として用いる場合、その濃度は溶媒の種類により異なるが、一般に飽和濃度以下であり、好ましくは $30\%$ 以下である。溶媒としては水のほか、一般の有機溶媒及びその水との混合溶媒が用いられるが、好ましい有機溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、ジグライム等がある。またガス状で反応させる場合には、反応条件下で不活性なガス、例えば $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、空気等を希釈剤として用いることができる。反応時間は、反応条件によつて異なるが、通常1分 $\sim$ 100時間の範囲である。

また、 $-\text{OF}_2\text{Br}$ に変わるには、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ 好ま

しくは、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Z}$ に臭素を $50 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲で、少くとも $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ の当量以上、通常は大過剰用いて作用させることにより達成可能である。臭素を作用させる場合、液状又はガス状で用いることが出来、液状で用いる場合には臭素単独でもよいし、反応条件下で不活性な溶媒、例えば水、クロロホルム、四塩化炭素を用いた稀液状で使用する事ができる。またガス状で用いる場合にも、反応条件下で不活性なガス、例えば窒素、ヘリウムなどを希釈剤として使用することができる。反応時間は通常30分から100時間の範囲である。

$-\text{OF}_2\text{O}$ に変わるには、 $-\text{OF}_2\text{H}$ に紫外線照射下で塩素ガスを作用させることにより達成出来る。反応温度は通常 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で適用され、塩素ガス量は $-\text{OF}_2\text{H}$ の当量以上、通常大過剰使用される。反応時間は通常1時間から100時間である。更に、 $-\text{OF}_2\text{H}$ に転換させる方法は、 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$  ( $\text{Y}'$ は上記と同じ)好ましくは $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{O}$ または $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Z}$  ( $\text{Z}$ は上記と同じ)を、任意の媒

体中、好ましくは、空気、水、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール類等の中で、 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することにより成る。加熱時間は1分 $\sim$ 100時間の範囲である。 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Z}$  ( $\text{Z}$ は上記と同じ)を用いる場合は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KOH}$ 等の水溶液を用いることができ、この場合メタノール、ジメチルスルホキシド等を加えると、反応を促進することができる。

上記の $-\text{OF}_2\text{Y}$ を製造する反応は、一般に表面から進行するので、反応条件を通して厚みを任意に制御できるが、通常100オングストローム以上あればよく、好ましくは膜状物の片側のみが存在するのがよい。反応の進行は、表面または透過赤外線吸収スペクトルを測定し、 $910 \sim 950\text{cm}^{-1}$ 付近の $-\text{OF}_2\text{I}$ 、 $-\text{OF}_2\text{Br}$ 、 $-\text{OF}_2\text{O}$ の特性吸収又は $860\text{cm}^{-1}$ 付近の $-\text{OF}_2\text{H}$ の特性吸収を測定するか、イオウ、ヨウ素、臭素、塩素の含有率の定量から追跡できるが、 $-\text{OF}_2\text{Y}$ への転化率は通常 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ の好ましくは $25\%$ 以上、更に好まし

くは $50\%$ 以上である。

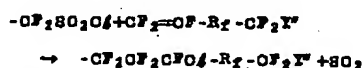
残存する $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ は一般式 $\text{PO}_x\text{Z}_y(\text{OR})_z$ - $\text{O}$  ( $\text{Z}$ はハロゲン原子、 $\text{R}$ は炭素数1乃至8のアルキル基又はアリール基、 $x$ は0又は1、 $y$ は1乃至3の整数を示す)との反応に先立つて、又は反応後にカルボン酸、スルホン酸又はその混合物に変えられる。カルボン酸に変えるには特開昭50-84111号に記載された方法に依り行うことができる。

即ち、ヨウ化水素酸、塩化水素酸などの還元性の希酸またはその塩、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ などの金属水素化物などの還元剤で処理すると

$-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ はスルフィン酸を経由してカルボン酸となる。還元剤の種類によつてはスルフィン酸までしか反応が進行しない場合があるが、この時は更に還元力の強い還元剤を用いるか、スルフィン酸を $\text{H}_2$ にして加熱することによりカルボン酸が得られる。また、還元剤による処理条件によつて、カルボン酸とスルフィン酸が共存した状態で反応が止まることもあるが、この場合には次亜塩

高濃ソーダ水溶液などによる酸化処理をすることによりスルフィン酸のみをスルホン酸に転換することが出来る。

例 (A)の方法で得られた  $-OF_2SO_2O_2$  または  $-OF_2SO_2R^x$  ( $R^x$  は上記と同じ) を含む膜状物に一般式  $OF_2R_1-R_2-OF_2R_3$  ( $R_1, R_3$  は H, I, Br 又は  $Cl$ ,  $R_2$  は  $O_0 \sim O_{20}$  のパーフロアルキル基を示し、膜中に分枝があつてもよい) または一般式  $OF_2=OF-R_2-OF_2R^y$  ( $R_2, R^y$  は上記と同じ) で扱われる化合物をグラフトさせるか、または  $-OF_2SO_2O_2$  を含む膜状物に一般式  $OF_2=OF-R_2-OF_2R^y$  ( $R_2, R^y$  は上記と同じ) で扱われる化合物を、ラジカル開始剤を用いて次式により脱  $SO_2$  付加させる。



グラフトさせるには  $\beta$  線又は  $\gamma$  線などの放射線が有効で、用量は通常 10 Mrad 以下、好ましくは 5 Mrad 以下で温度は  $-100 \sim 300^\circ C$

の仕方は、最終的に得られる陽イオン交換膜の性能を考慮すると、少くとも 100 オングストロームの厚みを有する層、好ましくは片側の表層に局在しているのがよい。

上記の(A)又は(B)の方法に於いて、用いられる共重合体は、フッ素化されたエチレンの均一または共重合に対して用いられる公知の一般的重合法によつて作られる。重合は、非水系で重合する方法および水系で重合する方法があり、重合温度は一般に  $0^\circ C \sim 200^\circ C$ 、圧力は  $1 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$  で重合される。非水系重合はフッ素化された溶媒中で行なわれることが多い。通常は非水溶媒は、重合条件下で不活性な 1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフッロエタンまたはパーフロロ炭化水素、例えば、パーフロロメチルシクロヘキサン、パーフロロシメチルシクロブタン、パーフロロオクタン、パーフロロベンゼンなどである。

共重合体を製造する為の水溶液法は、モノマーを遊離基開始剤及び分散剤を含有する水性溶液に溶解させて水にぬれさせ又は顆粒状の重合体粒

特開昭53-82684(B)

好ましくは  $-50 \sim 200^\circ C$  である。この遊離基の化合物は同時に存在させてもよいし、あらかじめ重合体のみを照射後、前記の化合物を  $-50 \sim 300^\circ C$  好ましくは  $0 \sim 200^\circ C$  で作用させてもよい。また放射線の代りにラジカル開始剤を利用する方法もある。

これらのグラフトによる方法或いは脱  $SO_2$  付加による方法は通常反応が表面から進行することが多く、反応層の厚みは少くとも 100 オングストロームあればよく、好ましくは膜状物の片側のみ存在するのがよい。

以上(A)又は(B)法で用いる共重合体の組成については一般式  $OF_2=OR_1R_2$  で扱われるフッ素化エチレンの割合が、90～50重量%、好ましくは75～40重量%になる様に調節される。

(A)又は(B)の方法で得られる膜状物に於ける  $-OF_2R^y$  の存在量はそれが存在する層に於ける陽イオン交換基又は陽イオン交換基になし得る基と  $-OF_2R^y$  との総和に対して好ましくは25%以上、更に好ましくは50%以上である。またその存在

子のスラリーを得る方法またはモノマーを遊離基開始剤およびアロメリゼーションに対して不活性な分散剤の両方を含む水性媒体と接触させ、重合体粒子のコロイド性分散液を作り、この分散液を凝縮させる方法などがある。

重合後、重合体は層状に成型される。この成型は一般に通常、溶解して得る膜を成型する一般の技術を用いることができる。

共重合体は薄膜に成型後、機械的な清成物質の網などで裏打ちして強度を増大するのに役立つことができる。このような裏打ちには、ポリテトラフッロエチレン繊維から作られた網が最も通しているが、多孔性ポリテトラフッロエチレンシート等もまた有用である。

上記の(A)又は(B)の方法で得られる膜状物  $-OF_2R^y$  を有する膜状物は一般式  $PO_2R^b(OR)_3-b$  で扱われる化合物と反応させられる。上記一般式にて扱われる化合物としては、例えば三塩化リン、三臭化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、メチルシクロフオスไฟト、メチルジフッロフオ

スフイト、 $\alpha$ -ブチルジクロロフオスフイト、ジエチルクロロフオスフイト、ジ- $\alpha$ -ブチルクロロフオスフイト、メチルフオスフオロジクロリデート、 $\alpha$ -プロピルフオスフオロジクロリデート、ジ- $\alpha$ -ブチルフオスフオロクロリデートなどが用いられるが、好ましくは、オキシ塩化リン、オキシ臭化リンなどのオキシハロゲン化リン及び三塩化リン、三臭化リンなどである。これらのリン化合物は、膜状物に存在する原子団  $-OR_2Y$  の割合以上、通常は大過剰使用され、気相又は液相の状態で反応せられる。気相で反応させる場合には適用される反応条件下で不活性なガス、例えば窒素、ヘリウムなどで希釈することも可能である。液相で反応させる場合には、適用される反応条件下で不活性であり、かつ上記リン化合物を均一に溶解し得る溶媒を使用することができ、例えば四塩化炭素、ジクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、1,2-ジクロルテトラフロエタンなどが用いられる。

$PO_4Z_b(OR)_3-b$  の種類により、得られるリン含有交換基の種類は異なり、例えば3個のリン化合物を使用した時には亜ホスホン酸基、5個のリン化合物を使用した時にはホスホン酸基が得られる。亜ホスホン酸基は酸化処理によりホスホン酸基に変換することもできる。

本発明に於ける膜状物とリン化合物との反応は通常膜面から膜内に進行し、反応の進行程度は加水分解処理後の膜の断面を、例えば、マラカイトグリーンなどにより染色することによつて知ることが出来る。また膜面紫外吸収スペクトルに於いて原子団  $-OR_2Y$  の特性吸収、例えば  $910 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $-OR_2I$ 、 $-OR_2Br$ 、 $-OR_2Cl$  による吸収、 $840 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $-OR_2H$  による吸収の減少の程度を定量的にすることによつても知ることができる。更に蛍光分光分析、X線マイクロアナライザーなどによりリンの分布状態を知ることによつて反応の進行具合を知ることができる。

反応終了後、アルカリ加水分解処理した膜状物の膜面紫外吸収スペクトルには  $10.6 \mu \sim 1000$

また反応温度は通常  $60$  乃至  $200^\circ\text{C}$  好ましくは  $80$  乃至  $160^\circ\text{C}$  であり、反応時間は5時間乃至  $400$  時間、好ましくは  $20$  時間乃至  $300$  時間である。反応は常圧又は加圧下で行われ、通常常圧下で行われる。

更に、反応を制御するため、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化スズなどのルイス酸を加える場合もある。

反応終了後、膜状物は通常アルカリで加水分解処理されて、リン含有イオン交換基に変えられる。

リン含有イオン交換基を含まない膜の層は、アルカリによる加水分解処理又は必要に応じて酸化処理することによりスルホン酸基のみを含むことになる。

膜状物の原子団  $-OR_2Y$  は上述の反応条件によりほとんど完全にリン含有交換基に転換せられるが、一部原子団  $-OR_2Y$  が残存する場合がある。この場合、膜の電気抵抗が増大するので好ましくなく、既知の有機化学反応を利用してカルボン酸基に転換せられる。反応に供するリン化合物

$\text{cm}^{-1}$  に特徴的な吸収が現われる。これは亜ホスホン酸基又はホスホン酸基によるものと思われる。

以上のようにして作られたリン含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜は、例えば食塩水溶液の電解用隔膜として利用することが出来る。通常、電解時には隔膜は中性にして運転されるため、弱酸性の交換基であるリン含有交換基が隔膜側に存在することは電圧の上昇をきたし好ましくない。従つて、リン含有交換基の存在する面を陰極側に向けて電解するのがよい。

上述したように、本発明により得られるフロロカーボン陽イオン交換膜は、工業的にモノマー合成、重合及び成膜が比較的容易に出来る膜状物を利用し、膜状物とリン化合物を反応させることにより極めて容易に得られるという特長を有する。更に、リン含有交換基のみからなる陽イオン交換膜とは異なり、リン含有交換基又はリン含有交換基及びカルボン酸基を有する層とスルホン酸基を有する層の二層からなるため、例えば食塩水溶液の電解用隔膜として使用した場合消費電力量が少く、



しかも電流効率が高いため工業的に極めて安価にカセイソーダを得ることが出来るという利益を有する。

以下実施例により更に詳細に本発明を説明する。  
実施例1

テトラフロロエチレンとパーフロロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンクロライド)を過硫酸アンモニウム塩を開始剤、パーフロロオクタン酸のアンモニウム塩を乳化剤として、温度70℃、テトラフロロエチレンの圧力4気圧で乳化重合させた。

得られた重合体を水洗、ケン化后、測定法により炭酸数を測定したところ、0.92ミリグラム当量/グラム乾燥樹脂であった。

この重合体を厚さ0.5mmのフィルムに加熱処理后、2.5規定カセイソーダ/50%メタノール中、60℃で16時間ケン化し、その後1規定塩酸中90℃で16時間でH型にした后、五塩化リンとオキシ塩化リンの1/1の混合溶液中で、120℃で40時間加熱処理し、スルホンクロ

ライド型にした。反応終了后炭酸数測定法を測定したところ、スルホンクロライド型による1420 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が強く現われ、スルホン酸基の吸収である1060 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は消失し、クリスタルバイオレットによる染色でも全く染色されなかった。

この膜をアクリル樹脂でできた枠に、2枚合せてセットし、ポリテトラフロロエチレン製のパンキンをを用いて締めつけた。この枠を20重量% E.I.水溶液とメタノールの1/1混合溶液中に浸漬し、室温下20時間膜の片面のみを反応させた。

反応終了后、膜を水洗し、10規定カセイソーダ水溶液とメタノールの1/1混合溶液中で90℃で20時間処理した。この膜の断面をクリスタルバイオレットにより染色すると、膜の片側2.5ミクロンの厚さの層が染色されず、残りの層は紫色に染色された。この膜の断面赤外線吸収スペクトルを測定すると非染色面の側では1420 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は消失し860 $\text{cm}^{-1}$ に $-\text{OF}_2\text{OF}_2\text{H}$ に基づく吸収が現われ、染色面の側では1420 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が

消失し1060 $\text{cm}^{-1}$ にスルホン酸基の塩に基づく吸収が現われた。

この膜をオキシ塩化リン中で120℃、170時間反応させた。反応終了后、水洗し、4規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60℃、16時間処理した。両面の赤外線吸収スペクトルを測定したところ $-\text{OF}_2\text{OF}_2\text{H}$ が存在した側では860 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は消失し1050 $\text{cm}^{-1}$ 付近にスルホン酸基の塩による吸収が現われた。反対面の赤外線吸収スペクトルには変化が見られなかった。この膜の断面をマラカイトグリーンにより染色したところ片側2.5ミクロンの厚みの層がスルホン酸基により淡青色に染色され、残りはスルホン酸基により黄色に染色された。

この膜の比電導率は、0.1規定カセイソーダ水溶液中で $1.20 \times 10^{-5} \text{ mho/cm}$ であった。

膜の比電導率の測定は、膜を完全にH型と化した后、0.1規定カセイソーダ水溶液中に、液を更新しつつ常温で10時間浸漬平衡させて、0.1規定カセイソーダ水溶液中に25℃に保ちながら交流1000サイクルを通じ、膜の電気抵抗を測定した。

から交流1000サイクルを通じ、膜の電気抵抗を測定した。

上記H型の陽イオン交換膜を、2.5規定カセイソーダ水溶液に90℃で16時間浸漬平衡させ、反応面を陰極側に向けて電解槽に組み込み食塩電解槽としての電流効率を求めたところ90%であった。電解槽は通電面積15 $\text{cm}^2$  (5 $\text{cm} \times 3 \text{ cm}$ )で電解用隔膜を介してからなる陽極室及び陰極室とから成っている。陽極は、寸法安定性を有する白金電極、陰極には鉄板を用い、陽極室には0.5規定食塩水溶液、陰極室には20%カセイソーダ水溶液を90℃で循環させながら、50アンペア/ $\text{dm}^2$ の電流密度で通電し、時間当り陽極室に生成したカセイソーダ量を、濃電量より計算される理論量で除し、電流効率を計算した。

参考例1

実施例1で得たスルホンクロライド型の膜を、2.5規定苛性ソーダ/50%メタノール中でケン化した膜の比電導率と電流効率を、実施例1の条件で測定したところ、 $1.28 \times 10^{-5} \text{ mho/cm}$ 、

58%であつた。

#### 実施例2

実施例1でパーフロロメチルビニールエーテルを加えて3元共重合して得た膜について、実施例1と同じ操作を行つたところ、実施例1と同様に高い電流効率が得られた。

#### 実施例3

テトラフロロエチレンとパーフロロ〔5,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンクロライド〕を、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフロロエタン中で、パーフロロプロピオニルパーオキサイドを開始剤として、重合温度50℃、重合時の圧力を、2気圧として共重合した。ケン化後この共重合体の交換容量を滴定法により求めると、0.83ミリグラム当量/グラム乾膜樹脂であつた。

この膜を、厚さ0.5mmのフィルムに加熱成形した後、2.5% NaOH / 50% メタノール中60℃-1.6 Hrgでケン化し、1対1の五塩化リン-オキシン塩化リン中で、120℃-60時間加熱処理

し、スルホンクロライド型にした。

反応終了後、四塩化炭素で連続下に4時間洗浄し、表面赤外スペクトルを測定したところ、スルホンクロライドの特性吸収帯 $1420\text{ cm}^{-1}$ の吸収が強くあらわれ、スルホン酸基の吸収 $1060\text{ cm}^{-1}$ はなく、クリスタルバイオレットによる染色を行つても膜は全く染色されなかつた。

この膜をアクリル樹脂でできた枠に、2枚合せてセントし、ポリテトラフロロエチレン製のパンヤンを用いて締めつけた。この枠をヨウ素の飽和水溶液に浸漬し90℃で24時間片面のみを反応させた。反応終了後、水洗し4規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60℃、16時間処理した。表面の赤外吸収スペクトルを測定したところ、ヨウ素水溶液中で処理した面には $1420\text{ cm}^{-1}$ の吸収は消え $920\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{O}_2\text{CF}_2\text{I}$ による吸収が現われ、反対側の面には $1420\text{ cm}^{-1}$ の吸収は消え、 $1060\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸基の塩の吸収が現われた。この膜の断面をクリスタルバイオレットにより染色すると断面面積5.0ミ

クロンの厚さの層は染色されず、残りの層は染色された。

この膜を三塩化リン中に浸漬し、80℃で120時間反応させた。反応終了後、水洗し、4規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60℃、16時間処理した。

この膜の断面をマラカイトグリーンで染色すると、片面3ミクロンの厚みの層が黄青色に染色され残りはスルホン酸基により黄色に染色された。

この膜を5% 次亜塩素酸ソーダ水溶液中で90℃、16時間処理した後、表面赤外吸収スペクトルを測定すると、ヨウ素水で処理した面には $920\text{ cm}^{-1}$ の吸収は消失して $1040\text{ cm}^{-1}$ 付近にホスホン酸基の塩の吸収が現われた。反対側の面には $1060\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸基の塩の吸収が現われた。

この膜の比電導度は、0.1規定カセイソーダ水溶液中で $1.00 \times 10^{-3}\text{ mho/cm}$ であつた。

実施例1と同様の方法で電流効率を求めたところ91%であつた。

#### 参考例2

実施例3で得たスルホンクロライド型の膜をケン化し、測定したところ、比電導度は $1.5\text{ mho/cm}$ 、電流効率68%であつた。

#### 実施例4

実施例3で得られたヨウ素水処理した膜をエチルホスホロジクロリデートに浸漬し、130℃で100時間反応させた。反応終了後、4規定カセイソーダ水溶液とメタノールの1/1混合溶液中で60℃、30時間処理した。この膜のヨウ素水処理面の赤外吸収スペクトルを測定すると $1050\text{ cm}^{-1}$ 付近にホスホン酸基の塩にまつ吸収が現われ $-\text{O}_2\text{CF}_2\text{I}$ にまつ $920\text{ cm}^{-1}$ の吸収は消失していた。また、マラカイトグリーンによる染色では片面3ミクロンの厚みの層がホスホン酸基により黄青色に染色され、残りはスルホン酸基により黄色に染色された。

この膜の比電導度は、0.1規定カセイソーダ水溶液中で $1.02 \times 10^{-3}\text{ mho/cm}$ であつた。

実施例1と同様の方法で電流効率を求めたところ

ろ 9.2 g であつた。

#### 実施例 5

テトラフロエチレンとパーフロロ-3, 6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフロライドを 1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフロエタン中で、パーフロプロピオニルパーオキサイドを重合開始剤とし、重合温度 45℃、圧力 5 kg/cm<sup>2</sup> に保持しながら共重合させた。これを重合体 1 とする。

同じ操作で、圧力を 5 kg/cm<sup>2</sup> に保持しながら共重合させた。これを重合体 2 とする。

これらポリマーの一部をそれぞれ、5 規定カセイソーダ水溶液とメタノールの混合溶液（容積比 1:1）で 90℃、16 時間、加水分解処理し、スルホン酸ナトリウム型にした後、それぞれの交換容量を測定したところ、重合体 1 は 0.74 ミリ当量/g-乾燥樹脂、重合体 2 は 0.91 ミリ当量/g-乾燥樹脂であつた。

重合体 1, 2 を加熱成形し、それぞれ 2 ミル、4 ミルの膜に成形後、両膜を合わせて加熱成形し

て、

この膜の断面をタリスタルバイオレットにより染色すると、膜の片側表面（重合体 1 の側の表面）4 ミクロンの厚さが染色されず、残りの層は染色された。この膜の表面紫外吸収スペクトルを測定すると、非染色面の側では 1420 cm<sup>-1</sup> の吸収は完全に消失し、860 cm<sup>-1</sup> に -O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> に基づく吸収が現われ、染色面の側では 1420 cm<sup>-1</sup> の吸収が消失し 1060 cm<sup>-1</sup> にスルホン基の塩に基づく吸収が現われた。この膜をオキシ塩化リン中で 150℃、200 時間反応させた。反応終了後、水洗し 4 規定カセイソーダとメタノールの 1/1 混合溶液中で 60℃、16 時間処理した。表面の紫外吸収スペクトルを測定したところ、重合体 1 の側では 860 cm<sup>-1</sup> の吸収は消失し、1050 cm<sup>-1</sup> 付近にスルホン基の塩による吸収が現われた。反対側の面の紫外吸収スペクトルには変化が見られなかつた。この膜の断面をマラカイトグリーンにより染色したところ、重合体 1 の側の表面 4 ミクロンの厚さが淡青色に染色され残りの層は

特開昭53-82684(10)

で重合膜を処理した。この膜を上記の加水分解操作にて処理し、スルホン酸ナトリウム型の重合膜にした。

次に、1 規定塩酸水溶液で処理して、H 型にした後、五塩化リンとオキシ塩化リンとの混合液（重量比 1:1）と 120℃、40 時間反応させ、スルホンクロライド型に転化させた。反応終了後、四塩化炭素中で置換させながら、4 時間洗浄し、40℃で真空乾燥した。

透過赤外スペクトルを測定したところ、重合体 1 及び 2 の両側、スルホンクロライドの吸収が 1420 cm<sup>-1</sup> に現われ、スルホン基の吸収である 1060 cm<sup>-1</sup> は完全に消失していた。

この膜を重合体 2 の方を 2 枚重ねにして、アクリル樹脂で出来た枠にセットし、ポリテトラフロエチレン製のパフキンをを用いて締めつけた。この枠を、20 重量% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 水溶液中に浸漬し、90℃、8 時間腐蝕の片面（重合体 1 の面）のみを反応させた。水洗後、10 規定カセイソーダ水溶液とメタノールの 1/1 混合溶液中で 90℃、16 時間処

理した。

この膜の比電導度を実施例 1 と同じ条件で測定したところ  $6.0 \times 10^{-3}$  mho/cm であつた。

また実施例 1 と同じ条件で、重合体 1 の面を腐蝕側に向けて食塩水溶液を電解し、電流効率を求めたところ 95% であつた。

#### 参考例 3

実施例 5 で得たスルホンクロライド型の重合膜を 2.5 規定カセイソーダ/50%メタノール中でケン化した後、膜の比電導度と電流効率を実施例 1 の条件で測定したところ、 $7.5 \times 10^{-3}$  mho/cm、70% であつた。

#### 実施例 6

実施例 5 に於いて、20 重量% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 水溶液の代りに、ヨウ素の飽和水溶液を用いて、90℃、12 時間重合体 1 の面のみを反応させた。反応後、反応面の表面紫外吸収スペクトルを測定すると、1420 cm<sup>-1</sup> のスルホンクロライド基の吸収が 80% 消失していた。この膜をアルカリ加水分解処理した後、反応面の厚みを測定すると 1.5 ミク

ロンであつた。上記のヨウ素飽和水溶液と反応した直後の膜を57%ヨウ化水素酸水溶液で80℃、4時間、重合体1の面のみを処理した。反応終了後の処理面の表面赤外線吸収スペクトルを測定すると、 $1420\text{ cm}^{-1}$ の吸収は完全に消失し、 $1780\text{ cm}^{-1}$ のカルボン酸基の吸収がわずかに見られ、 $920\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{OPO}_2\text{I}$ 基による吸収がみられた。

この膜をアルカリ加水分解処理した後、オキシ塩化リン中に浸漬し、焼成しながら130時間反応させた。その後、2規定カセイソーダ/50%メタノール混合溶液で60℃、16時間処理した後、重合体1の面の表面赤外線吸収スペクトルを測定すると、 $1080\text{ cm}^{-1}$ 付近にスルホン酸基の塩の吸収、 $1690\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸基の塩の吸収が見られた。反対側の面では $1060\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸基の塩の吸収が現われた。更にマラカイトグリーンでの断面の染色により、重合体1の膜の厚さ1.5ミクロンの厚みが淡青色に染色され、残りは黄色に染色された。

この膜の比電導度及び電流効率を実施例1と同

じ条件で測定すると $5.8 \times 10^{-5}\text{ mho/cm}$ 及び92%であつた。

代理人 三 宅 正 夫

### 手続補正書（自発）

昭和53年3月15日

特許庁長官 熊 谷 修 二 殿

#### 1. 事件の表示

昭和51年 特許第180887号

#### 2. 発明の名称

リン含有交換基を有するフッ素カーボン陽イオン交換膜及びその製造

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住居表示法の実施による表示変更  
住所 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
フッ素 (名称) (008) 旭化成工業株式会社

#### 4. 代理人 甲100

住所 東京都千代田区有明町1丁目9番1号  
有明町電ビル506号室 電話(03)788000  
氏名 (5830) 弁護士 三宅正夫

#### 5. 補正命令の日付 自発

#### 6. 補正により増加する発明の数 0

#### 7. 補正の対象 明細書○「発明の詳細な説明」○欄

#### 8. 補正の内容

(1) 明細書第15頁第14行の「ジメチルホルムアミド」を「ジメチルホルムアミド」と訂正する。

(2) 同書第19頁第6行の「 $\text{OV}_2\text{R}_7-\text{R}_2'-\text{OV}_2\text{R}_8$ 」を「 $\text{OV}_2\text{R}_7-\text{R}_2-\text{OV}_2\text{R}_8$ 」と訂正する。

(3) 同書同頁第7行の「 $\text{R}_2'$ 」を「 $\text{R}_2$ 」と訂正する。

(4) 同書同頁第9～10行の「(  $\text{R}_2$ 、 $\text{Y}$  は上記と同じ )」を「(  $\text{R}_2$  は上記と同じ、 $\text{Y}$  は H、I、Br 又は Cl )」と訂正する。

JP-A-S53(1978)-82684 .

## DESCRIPTION

## 5 1. Title

Fluorocarbon cation exchange membrane having  
phosphorus-containing exchange group and production method  
thereof

## 10 2. Claims

1. A fluorocarbon cation exchange membrane  
containing an atomic group  $-\text{CF}_2\text{X}$  (X represents a  
phosphorus-containing exchange group) in a side chain or in  
a part of a side chain of a layer which has a thickness of  
15 at least 100 angstrom and is present on the surface of the  
membrane or inside the membrane

having an atomic group  $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$  (M represents  
hydrogen, a metal or ammonium group) in a side chain or in  
a part of a side chain of the residual layer.

20

(Omitted)